(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月1日(01.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/195948 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 5/22 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/011079

(22) 国際出願日： 2020年3月13日(13.03.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-063196 2019年3月28日(28.03.2019) JP
特願 2019-063198 2019年3月28日(28.03.2019) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 生駒啓(**IKOMA, Kei**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 甲斐信康(**KAI, Nobuyasu**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 佃明光(**TSUKUDA, Akimitsu**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** POROUS FILM, SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 多孔性フィルム、二次電池用セパレータおよび二次電池

(57) **Abstract:** [Problem] The purpose of the present invention is to provide, at low cost, a separator for secondary batteries, which sufficiently exhibits the characteristics of a porous layer by having excellent adhesion between the porous layer and a porous base material, and which has excellent battery characteristics. [Solution] A porous film which is obtained by superposing a porous layer that contains a heat-resistant resin having no melting point or a melting point of 200°C or higher on at least one surface of a porous base material that is formed of a polyolefin, and which is configured such that: the porous layer has a porosity of from 50% to 80% (inclusive) and a strength of 0.4 N/10 mm or more; and the strength of the porous layer is lower than the adhesion strength between the porous layer and the porous base material formed of a polyolefin as determined by a 180 degree peel test in the longitudinal direction.

(57) 要約：【課題】本発明の目的は、多孔質基材と多孔質層の密着性が優れることによる多孔質層の特性を十分に発現し、優れた電池特性を有した二次電池用セパレータを低コストで提供することにある。【解決手段】ポリオレフィン製多孔質基材の少なくとも片面に、融点が２００℃以上であるもしくは融点を有さない耐熱性樹脂を含む多孔質層が積層され、前記多孔質層は空隙率が５０％以上８０％以下であり、且つ強度が０．４Ｎ／１０ｍｍ以上であり、前記多孔質層の強度が長手方向の１８０度剥離試験における前記ポリオレフィン製多孔質基材と前記多孔質層の密着強度より低い多孔性フィルム。

WO 2020/195948 A1

明　細　書

発明の名称 ：

多孔性フィルム、二次電池用セパレータおよび二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、多孔性フィルム、二次電池用セパレータおよび二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池のような二次電池は、スマートフォン、タブレット、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯ゲーム機などのポータブルデジタル機器、電動工具、電動バイク、電動アシスト補助自転車などのポータブル機器、および電気自動車、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車などの自動車用途など、幅広く使用されている。

[0003] リチウムイオン電池は、一般的に、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成を有している。

[0004] 二次電池用セパレータとしては、ポリオレフィン系多孔質基材が用いられている。二次電池用セパレータに求められる特性としては、多孔構造中に電解液を含み、イオン移動を可能にする特性と、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造が閉鎖され、イオン移動を停止させることで、発電を停止させるシャットダウン特性が挙げられる。

[0005] 前記特性のみならず、二次電池用セパレータには、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性の付与が求められてきている。リチウムイオン電池が異常発熱した場合、上記のシャットダウン特性が作動した後、さらに電池が加熱されることで、二次電池用セパレータの収縮により、短絡部位が発生する場合がある。また、リチウムイオン電池に衝撃が加わることで、局所的に圧力がかかった状態で発熱し、二次電池用セパレータの破膜が発生する場合もあ

る。このような二次電池用セパレータの破膜が発生すると、電池内部で短絡が発生する可能性がある。

[0006] このように、二次電池用セパレータには、シャットダウン特性に加え、高温での耐熱破膜性が要求される。さらに、リチウムイオン電池には高出力化、長寿命化、高容量化といった電池特性の向上とともにリチウムイオン電池を低コストで提供することが求められている。

[0007] これらの要求に対して、特許文献１では、ポリオレフィンを主体とする多孔質膜と、バインダと板状の無機フィラーを含む多孔質膜とを有することで、熱収縮率を低減することができる電池用セパレータが提案されている。

[0008] また、特許文献２では、ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材上に樹脂バインダーとフィラーを含む耐熱層を積層することで、高温での形状安定性を有する積層多孔質フィルムが提案されている。

[0009] 特許文献３には、両表層がフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる融点１４５℃以下の微多孔層で、中間層がポリオレフィンからなる融点１４０℃以下の微多孔層であることを特徴とする三層構造微多孔膜より構成される、優れたシャットダウン特性を有するリチウム電池用セパレータが提案されている。

[0010] また、特許文献４では、シャットダウン特性と耐熱性の向上を目的として、耐熱性高分子と無機フィラーの耐熱性多孔質層を微多孔膜に積層する二次電池用セパレータが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２０１０－１２３４６５号公報

特許文献2：特開２０１６－１３００２７号公報

特許文献3：特開２００２－２１６７３４号公報

特許文献4：特開２００９－２３１２８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 電池セパレータには、電池安全性の観点から、シャットダウン特性に加えて、耐熱破膜性、良好なイオン移動性、また生産性向上のため電解液の濡れ性が求められている。

[0013] しかしながら、特許文献１は電解液の厚み方向の濡れ性が良好であるが、多孔質層に使用しているバインダの耐熱性では、シャットダウン後の高温領域に到達した際、熱収縮率が大きくなり、十分な高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を得ることができない。また、特許文献２では、耐熱性含窒素芳香族重合体を積層しているため、シャットダウン後の高温領域に到達した際、熱収縮率が小さくなるが、樹脂バインダーの特性から、十分な耐熱破膜性と電解液との濡れ性が不十分であることから十分な電池特性を得ることができない。

[0014] 特許文献３では、融点が１４５℃以下である多孔質層を備えることを提案しているが、このような多孔質層ではシャットダウン後の高温領域に到達した際、熱収縮率が大きくなり、十分な高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を確保することができない。

[0015] 特許文献４では、比較的分子量の低い耐熱性樹脂を使用していることから、耐熱性多孔質層の強度および、耐熱性多孔質層と微多孔膜との密着性が低くなり、耐熱性多孔質層を設ける工程および／または電池製造工程での無機粒子の粉落ちが発生したり、セパレータの耐熱破膜性を確保することができず、多孔質資材のシャットダウン特性を十分活用できない。

[0016] したがって、本発明の目的は、上記問題に鑑み、低温でのシャットダウン特性、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を付与しても、優れた電池特性を有し、電解液の濡れ性に優れた多孔性フィルムを低コストで提供することである。また、低温シャットダウン特性、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性が良好であり、高容量、高出力、長寿命、低コストの二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] そこで、本発明者らは、二次電池用セパレータへの低温でのシャットダウン特性、シャットダウン温度とセパレータが溶融する温度との温度差が大きいこと、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を付与し、優れた電池特性を有した多孔性フィルムを低コストで提供するために、鋭意検討を重ねた。また、電解液の浸透性の指標である電解液の浸透速度と電解液の時間当たりの浸漬面積をある一定の範囲内にすることで電池のサイクル特性、レート特性の向上に寄与することを見出し本発明に至った。

[0018] 上記課題を解決するため本発明の多孔性フィルムは次の構成を有する。

（１）ポリオレフィン製多孔質基材の少なくとも片面に、融点が２００℃以上であるもしくは融点を有さない耐熱性樹脂を含む多孔質層が積層され、前記多孔質層は空隙率が５０％以上８０％以下であり、且つ強度が０．４Ｎ／１０ｍｍ以上であり、前記多孔質層の強度が長手方向の１８０度剥離試験における前記ポリオレフィン製多孔質基材と前記多孔質層の密着強度より低い多孔性フィルム。

（２）前記多孔性フィルムのジエチルカーボネートの浸透速度が４μｍ／分以上であり、ジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積が５００ｍｍ^{2}以上である多孔性フィルム。

浸透速度は１００μＬのジエチルカーボネートを滴下して裏面に到達するまでの時間と多孔性フィルムの厚みから算出する。

浸透面積は１００μＬのジエチルカーボネートを滴下してから１０秒間放置した後に撮影した画像から画像解析ソフトにてジエチルカーボネートの浸透面積を算出する。

（３）前記多孔質層が無機粒子を含む（１）または（２）に記載の多孔性フィルム。

（４）前記多孔性フィルムの落球破膜温度が２５０℃以上である、（１）～（３）のいずれかに記載の多孔性フィルム。

（５）前記多孔性フィルムのシャットダウン温度が１３５℃以下である、（１）～（４）のいずれかに記載の多孔性フィルム。

（６）前記多孔性フィルムのシャットダウン温度とメルトダウン温度の差が７０℃以上である、（１）～（５）のいずれかに記載の多孔性フィルム。

（７）（１）～（６）のいずれかに記載の多孔性フィルムを用いてなる二次電池用セパレータ。

（８）（７）に記載の二次電池用セパレータを用いる二次電池。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、低温でのシャットダウン特性、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を付与しても、電解液の濡れ性に優れ、優れた電池特性を有した多孔性フィルムを低コストで提供することができる。また、本発明の二次電池用セパレータを用いることで、低温シャットダウン特性、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性が良好であり、高容量、高出力、長寿命、低コストの二次電池を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の多孔性フィルムは、多孔質基材の少なくとも片面に、耐熱性樹脂を含む多孔質層が積層された多孔性フィルムである。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0021] ［多孔質層］

（耐熱性樹脂）

多孔質層は、シャットダウン温度とセパレータが溶融する温度との温度差が大きいという特性、高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を付与する。この観点から、多孔質層は（Ａ）融点が２００℃以上である耐熱性樹脂または（Ｂ）融点を有さない耐熱性樹脂を含有する。

[0022] 融点が２００℃以上である耐熱性樹脂とは、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（２０１２）に準拠して測定する示差走査熱量分析装置（ＤＳＣ）にて、初めに昇温、冷却した後の２回目の昇温時の吸熱ピークが２００℃以上である樹脂をいう。

[0023] 融点を有さない耐熱性樹脂とは、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（２０１２）に準拠して測定するＤＳＣにて、初めに昇温、冷却した後の２回目の昇温時の吸熱

ピークを温度範囲－２０～２３０℃に有さない樹脂のことをいう。（Ａ）または（Ｂ）の特徴を有する耐熱性樹脂を用いないとセパレータに高温時での寸法安定性および耐熱破膜性を付与することができない。

[0024] 上記のような耐熱性樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ素樹脂、セルロースおよびその誘導体などが挙げられる。また、これらの樹脂のうち複数種を用いてもよい。

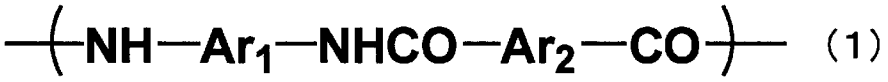
[0025] 中でもより好ましくは、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドであり、最も好ましくは芳香族ポリアミドである。

[0026] 芳香族ポリアミドとしては、例えばメタ配向芳香族ポリアミド、パラ配向芳香族ポリアミドが挙げられる。どちらを用いてもよいが、多孔性フィルムを二次電池用セパレータとして用いた場合の電池特性や熱収縮率が優れる点からパラ配向芳香族ポリアミドが好ましい。

[0027] 好適に用いることができる芳香族ポリアミドとしては、次の化（１）および／または化（２）で表される繰り返し単位を有するものである。

化（１）：

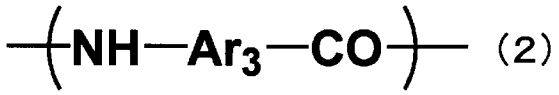
[0028] [化1]



（1）

[0029] 化（２）：

[0030] [化2]



（2）

[0031] 本発明においては耐熱性樹脂の親水性を調節することで後記する相分離工程での耐熱性樹脂の析出速度を調整することができる。樹脂を早く析出させ、樹脂のフィブリルを均一に成長させることで多孔質基材と多孔質層との密

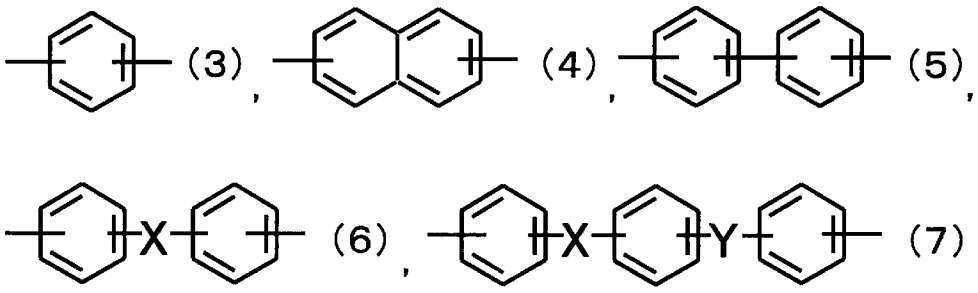
着性を向上させ、多孔質層の耐熱性と強度を高くし、電池組立時や塗工時の無機粒子の脱落を抑制することができる。耐熱性樹脂の共重合比率又は対数粘度を調節することで耐熱性樹脂の親水性を調整できる。このような観点から、化（１）と化（２）で表される基本単位からなる共重合体が好ましい。

[0032] 当該共重合体の共重合比率は、化（１）で表される基本単位が８０％以上であることが好ましい。多孔質基材と多孔質層との密着性を高くし、後述する多孔性フィルムのシャットダウン性を十分に発現させる観点から、８５％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましい。また、化（１）で表される基本単位の共重合比率の上限は、９９％以下が好ましい。

[0033] ここで、Ar_1、Ar_2およびAr_3としては、例えば、次の化（３）～（７）で表される基から選ばれる基などが挙げられる。

化（３）～（７）：

[0034] [化3]



[0035] また、ＸおよびＹとしては、－Ｏ－、－ＣＯ－、－CO_2－、－SO_2－、－CH_2－、－Ｓ－、－Ｃ（CH_3）$_2$－などから選ばれるが、これに限定されるものではない。

[0036] さらに、これらAr_1～Ar_3における芳香環上の水素原子の一部が、フッ素、臭素、塩素などのハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基などの置換基で置換されていてもよい。特に、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基などの電子吸引性の置換基を有すると、電気化学的な耐酸化性に優れ、セパレータとして用いたときに正極側における酸化などの変質を防げるため好ましい。なかでも置換基としてハロゲン基がより好ましく、塩素原子が最も好ましい。

[0037] また、Ar_1～Ar_3における結合手は、オルト配向性、メタ配向性、パラ配向性のいずれであってもよいが、パラ配向性を有しているものが全芳香環の５０モル％以上を占めていることが好ましい。より好ましくは１００モル％である。ここでいうパラ配向性とは、芳香環において主鎖を構成する２価の結合手が互いに同軸または平行にある状態をいう。

[0038] また、耐熱性樹脂の対数粘度（ηｉｎｈ）の下限は、多孔質基材と多孔質層との密着性、耐熱性、多孔質層の強度を高くし電池組立時、塗工時の無機粒子の脱落を抑制する観点から、４．０ｄｌ／ｇ以上であることが好ましい。耐熱性、多孔質基材と多孔質層との密着性を高くし、後述する多孔性フィルムのシャットダウン特性を十分に発現させる観点から、４．５ｄｌ／ｇ以上であることがより好ましい。対数粘度の上限は、塗工液の無機粒子との分散性、生産性の観点から、７．０ｄｌ／ｇ以下が好ましい。樹脂の対数粘度は分子量の指標となる。

[0039] 多孔質層に上述した共重合比率及び／又は対数粘度を適宜調整した耐熱性樹脂を用いることにより、多孔質層の空隙率が５０％以上８０％以下であっても高い多孔質層の強度を付与することができる。

[0040] さらに、多孔質層に低温シャットダウン特性を付与したい場合は、多孔質層に耐熱性樹脂以外の有機樹脂を含有させることが好ましい。ここで低温シャットダウン特性とは、後述するシャットダウン温度が１３５℃以下となる特性をいう。二次電池が高容量化、高出力化した際に、発熱開始温度のさらなる低温化の観点から、１３０℃以下がより好ましい。

[0041] 有機樹脂は、例えば、融点が１３５℃以下の有機樹脂であることが好ましい。有機樹脂として、融点が１３５℃以下であれば特に限定されないが、非水電解液二次電池であるリチウムイオン電池に用いる場合、水分の系内への持ち込みを著しく嫌うことから、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどが好適に用いることができる。特に高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレンなどからなる粒子を用いることがより好ましい。

[0042] （無機粒子）

多孔質層に耐異物性を付与する場合は、多孔質層に無機粒子を含むことが好ましい。耐異物性とは、正極、負極からの活物質の脱落物や電池の製造工程中に混入する異物に対しての耐性のことをいう。

[0043] 無機粒子としては、酸化アルミニウム、ベーマイト、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウムなどの無機酸化物粒子、窒化アルミニウム、窒化硅素などの無機窒化物粒子、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶粒子などが挙げられる。これらの粒子を１種類で用いてもよく、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0044] 多孔質層における無機粒子の含有量は、多孔質層の空隙率、電池特性の観点から、多孔質層全体１００質量％において、８０質量％以上９７質量％未満であることが好ましく、熱収縮と電池特性の両立の観点から８５質量％以上であり、また９５質量％未満がより好ましい。無機粒子の含有量を上記好ましい範囲内とする場合、多孔質層の強度の向上、多孔質層からの無機粒子の脱落を無くすためには、上述した耐熱性樹脂の共重合比率、対数粘度の範囲で調整することができる。

[0045] 用いる無機粒子の１次平均粒径は、多孔質層の強度、空隙率の観点から０．１０μｍ以上５．０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、０．１０μｍ以上２．５μｍ以下である。１次平均粒径の下限を０．１０μｍ以上とすることで、多孔質層が緻密になり、多孔質基材の孔を閉孔させてしまうことで透気度が高くなり電池特性が悪化することを防止できる。また、上限を５．０μｍ以下とすることで、多孔質層が不均一な構造となり十分な熱収縮率が得られなくなることを防ぎ、また多孔質層の膜厚が増大し、電池特性が低下することを防ぐ。

[0046] また、多孔質層の空隙率と多孔質層強度を両立するためには平均粒径の異なる粒子を２種類以上含むことが好ましく、０．３０μｍ以上２．５μｍ以下の平均粒径の無機粒子と０．１０μｍ以上０．３０μｍ未満の平均粒径の

無機粒子が含まれていることがより好ましい。

[0047] 用いる粒子の形状としては、球状、板状、針状、棒状、楕円状などが挙げられ、いずれの形状であってもよい。その中でも、表面修飾性、分散性、塗工性の観点から球状であることが好ましい。

[0048] （多孔質層の製造）

本発明における多孔質層とは、内部に空孔を有する層をいう。ここで、多孔質層の組成や形成方法は特に制限されないが、一例として耐熱性樹脂として芳香族ポリアミド樹脂を含む多孔質層について以下に説明する。

[0049] 塗工液を調製する順序としては特に限定はされないが、無機粒子を均一分散し、塗工液中の無機粒子の粒子径の均一性の観点から、芳香族ポリアミド樹脂と非プロトン性有機極性溶媒を混合、溶解させた溶解液と、無機粒子と非プロトン性有機極性溶媒を分散させた分散液を混合し、さらに必要に応じてその他の有機樹脂、添加剤等を添加し、塗工液を調整することが好ましい。

[0050] 例えば、ジアミンと酸ジクロライドを原料として溶液重合などの公知の製法により製造された芳香族ポリアミド樹脂を含有する溶解液と、無機粒子を分散させた分散液から塗工液を調整する。

[0051] ここで、無機粒子を分散させる溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性有機極性溶媒を用いることができる。この中でも、後工程での多孔構造の形成の観点から、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが特に好ましい。

[0052] また、添加剤として、多孔質化を促進するために、芳香族ポリアミド樹脂の貧溶媒を添加してもよい。中でも水の添加が好ましく、添加する水の量は、芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、５００質量部以下が好ましい。添加する水の量が５００質量部より多くなると、芳香族ポリアミド樹脂が塗工液中で凝固するなど、塗工液の安定性が十分に得られない場合がある。

[0053] 塗工液中には、芳香族ポリアミド樹脂と無機粒子以外にも、必要に応じて、有機樹脂、分散剤、増粘剤、安定化剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。

[0054] 塗工液の分散方法としては、特に限定はされないが、耐熱性、電解液の濡れ性の観点から、粒子の均一分散し、塗工液中の無機粒子の粒子径が均一であることが重要であり、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどを用いてミルで、粒子を溶媒に分散したのち、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどを用いてミルで粒子を分散した溶媒に有機樹脂を分散させることが好ましい。

[0055] 特に、耐熱性樹脂を加えて分散するときは、塗工液中の無機粒子の粒子径の均一性の観点から、ビーズミルを用いて分散することが好ましく、ビーズミルに用いるビーズ径は０．１～１ｍｍ、使用するビーズの材質は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニア強化アルミナなどを用いることが好ましい。

[0056] また、耐熱性樹脂を加えての分散は、複数回行うことが好ましく、さらに周速は、無機粒子を溶媒に分散する速度より高速でかつ、段階的に高速にすることが塗工液中の無機粒子の粒子径の均一性の観点から好ましい。

[0057] 塗工液の粘度は、耐熱性の観点から、１，０００～２，０００ｍＰａ・ｓが好ましく、より好ましくは、１，０００～１，８００ｍＰａ・ｓである。塗工液の粘度は、塗工液の固形分濃度、有機樹脂と無機粒子の混合比率、有機樹脂の分子量によって制御することができる。

[0058] 次に、得られた塗工液を多孔質基材上に塗工し、エアギャップを通過し、水槽中に浸漬させ、乾燥を行い、多孔質層を積層する。エアギャップを通過する際、電解液の濡れ性を向上し、耐熱性を向上するために多孔質層の表面構造を粗大孔を有さず均一な微細孔を開孔させる観点から、温度が４０～８０℃、湿度が６０～８０ＲＨ％以上の条件の雰囲気とすることが好ましい。

[0059] 塗工方法としては、公知の方法で塗工すればよい。例えば、ディップコーティング、グラビアコーティング、スリットダイコーティング、ナイフコー

ティング、コンマコーティング、キスコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、吹き付け塗装、浸漬コーティング、スピンコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、パット印刷、他の種類の印刷などが利用できる。これらに限定されることはなく、用いる耐熱性樹脂、非プロトン性有機極性溶媒、無機粒子、有機樹脂、分散剤、レベリング剤、使用する溶媒、基材などの好ましい条件に合わせて塗工方法を選択すればよい。また、塗工性を向上させるために、例えば、多孔質基材にコロナ処理、プラズマ処理などの塗工面の表面処理を行ってもよい。

（多孔質層の特性）

多孔質層の空隙率は５０％以上８０％以下である。空隙率は、５５以上％８０％以下が好ましく、より好ましくは５５％以上７５％以下である。多孔質層の空隙率が５０％以上であると電池特性の悪化を防ぐことができる。多孔質層の空隙率が８０％以下であると例えば耐熱性を十分に発現できる。また、多孔質層の空隙率が５０％未満であるとイオンの透過性が低くなり、電池特性が悪化する場合があり、空隙率が８０％より高くなると、耐熱性が低下したり無機粒子の粉落ちが発生する場合がある。多孔質層の空隙率は多孔質層における無機粒子の含有量、平均粒径等を調節することにより調整できる。また、多孔質層の空隙率は断面画像の２値化処理や多孔質層の親密度、厚み、目付により算出することができる。具体的には実施例に記載の測定方法により求めることができる。

[0060] 多孔質層の膜厚の合計は、１μｍ以上６μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは、１．５μｍ以上であり、また５μｍ以下である。さらに好ましくは２μｍ以上であり、また４μｍ以下である。ここで、「多孔質層の膜厚の合計」とは、多孔質基材の片面に多孔質層を有する場合は当該多孔質層の膜厚をいい、多孔質基材の両面に多孔質層を有する場合は両方の多孔質層の膜厚の合計をいう。多孔質層の膜厚の合計が１μｍ以上であると十分な耐熱破膜性が得られる。また、６μｍ以下であると十分な多孔構造が得られ電池特性が低下を防ぐことができる。また、コスト面でも有利となる。

[0061] ［ポリオレフィン製多孔質基材］

本発明において、ポリオレフィン製多孔質基材としては、ポリオレフィンを含有する、内部に空孔を有する多孔膜、不織布、または繊維状物からなる多孔膜シートなどが挙げられる。ポリオレフィンを用いることでシャットダウン機能を付与することができる。ここでのシャットダウン機能とは、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造を閉鎖し、イオン移動を停止させて、発電を停止させる機能のことである。

[0062] ポリオレフィン製多孔質基材は融点が２００℃以下であるポリオレフィンを含む多孔質基材であることがより好ましい。ポリオレフィンとしては、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、その共重合体、およびこれらを組み合わせた混合物などが挙げられ、例えばポリエチレンを９０質量％以上含有する単層の多孔質基材、ポリエチレンとポリプロピレンからなる多層の多孔質基材などが挙げられる。

[0063] ポリオレフィン製多孔質基材の製造方法としては、例えばポリオレフィン系樹脂をシートにした後に延伸することで多孔質化する方法やポリオレフィン系樹脂を流動パラフィンなどの溶剤に溶解させてシートにした後に溶剤を抽出することで多孔質化する方法が挙げられる。

[0064] 多孔質層との密着性の観点から上記方法で得られたポリオレフィン製多孔質基材に表面処理を行ってもよい。なかでも、空気、窒素、炭酸ガス雰囲気でコロナ処理を行うことが、多孔質層の密着強度を高くする観点から好ましい。ただし、コロナ処理は、処理強度が高くなるとポリオレフィン製多孔質基材に穴が開く場合がある。

[0065] 上記方法で得られたポリオレフィン製多孔質基材の表面の最大高低差は多孔質層との密着性の観点から１５０ｎｍ以上が好ましい。表面の最大高低差は、原子間力顕微鏡で測定することができる。測定面積は４×４μｍの範囲で実施する。多孔質基材の表面の最大高低差は、多孔質基材の延伸条件、具体的には延伸倍率、延伸温度を変更することで制御することができる。

[0066] ポリオレフィン製多孔質基材の厚みは、３μｍ以上５０μｍ以下が好まし

く、より好ましくは５μｍ以上、また３０μｍ以下である。ポリオレフィン製多孔質基材の厚みが５０μｍ以下とするとポリオレフィン製多孔質基材の内部抵抗を抑えることができる。また、ポリオレフィン製多孔質基材の厚みが３μｍ以上とすると搬送、塗工に必要な力学特性が得ることができる。

[0067] ポリオレフィン製多孔質基材の透気度は、５０秒／１００ｃｃ以上１，０００秒／１００ｃｃ以下であることが好ましい。より好ましくは５０秒／１００ｃｃ以上、また５００秒／１００ｃｃ以下である。透気度が１，０００秒／１００ｃｃ以下であると十分なイオン移動性が得られ、電池として十分に特性を発揮できる。また、５０秒／１００ｃｃ以上であると搬送、塗工に必要な力学特性が得ることができる。

[0068] ［多孔性フィルム］

本発明の多孔性フィルムは、多孔質層の強度が０．４Ｎ／１０ｍｍ以上であり、多孔質層の強度が長手方向の１８０度剥離試験におけるポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度より低い。

[0069] 多孔質層の強度が０．４Ｎ／１０ｍｍ未満の場合、多孔質層の強度が低く、多孔質層の機能を十分に発現できず電池組立時、塗工時の多孔質層からの無機粒子の脱離が起こり工程を汚染する場合がある。多孔質層の強度は、特に上限は特に限定しないが、好ましくは５Ｎ／１０ｍｍ以下である。

[0070] 多孔質層の強度が、長手方向の１８０度剥離試験におけるポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度よりが高い場合、ポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着が低く、多孔質基材と多孔質層の機能が十分に発現できない場合がある。

[0071] 多孔質層の強度と、長手方向の１８０度剥離試験におけるポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度のバランスは耐熱性樹脂の共重合比率及び／又は対数粘度を調節することにより調整できる。

[0072] また、多孔質層の強度と、長手方向の１８０度剥離試験におけるポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度は、テープ剥離測定で求められる。テープ剥離測定はＪＩＳ　Ｚ０２３７（２００９年）に記載の１０．３

試験方法－方法１に従って、多孔性フィルムの長手方向の１８０度剥離試験により測定できる。具体的には実施例に記載の測定方法により求めることができる。

[0073] 本発明の多孔性フィルムのジエチルカーボネートの浸透速度は４μｍ／分以上であることが好ましい。ジエチルカーボネートの浸透速度は、特に上限は特に限定しないが、好ましくは２００μｍ／分以下である。ジエチルカーボネートの浸透速度は、厚み方向の電解液の濡れ性の指標となる。ジエチルカーボネートの浸透速度が４μｍ／分未満の場合、電解液の濡れ性が不十分となり、電池組立工程における電解液注液時間が長くなり、工程通過性が悪くなったり、厚み方向の電解液の含浸が不均一になる場合がある。

[0074] 多孔性フィルムのジエチルカーボネートの浸透速度は、多孔性フィルムの表面に１００μＬのジエチルカーボネートを滴下して裏面に到達するまでの時間と多孔性フィルムの厚みから算出することができる。

[0075] 多孔性フィルムのジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積が５００ｍｍ^{2}以上であることが好ましい。ジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積は、面方向の電解液の濡れ性の指標である。ジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積が５００ｍｍ^{2}未満の場合、電解液の濡れ性が不十分となり、面方向の電解液の含浸が不均一となり、電池特性が悪化する場合がある。

[0076] 多孔性フィルムのジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積は、１００μＬのジエチルカーボネートを滴下してから１０秒間放置した多孔性フィルムの表面を撮影した画像から画像解析ソフトにてジエチルカーボネートの浸透面積を算出する。

[0077] 多孔性フィルムのジエチルカーボネートの浸透速度及びジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積は、耐熱性樹脂の共重合比率及び／又は対数粘度、多孔質層における無機粒子の含有量を調節することにより調整できる。

[0078] 多孔性フィルムの落球破膜温度は２５０℃以上が好ましい。落球破膜温度は、一定荷重時に短絡する温度を意味し、耐熱性を評価する指標になる。２５０℃以上とすることで電池が異常発熱した際に、電池の短絡および短絡面

積拡大によるさらなる発熱を防ぐことができる。二次電池の耐熱性の付与の観点から、落球破膜温度は、２８０℃以上がより好ましく、３００℃以上がさらに好ましく、最も好ましくは３５０℃以上である。

[0079] 多孔性フィルムのシャットダウン温度は１３５℃以下が好ましい。シャットダウン温度が１３５℃以下の場合、二次電池が高容量化、高出力化した際に、発熱開始温度が低下しても、シャットダウン機能が十分に作動することができる。シャットダウン温度は、二次電池が高容量化、高出力化した際に、発熱開始温度のさらなる低温化の観点から、１３０℃以下がより好ましい。

[0080] 多孔性フィルムのシャットダウン温度とメルトダウン温度との差（メルトダウン温度－シャットダウン温度）は７５℃以上が好ましい。上記温度差は、シャットダウン温度の低温化、メルトダウン温度の高温化のいずれでも達成することができる。シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が７５℃以上の場合、発熱による熱での溶融することで多孔構造が閉鎖した後の完全溶融までの温度差が大きくなり、電池が短絡し、発熱を抑制することができる。短絡防止の観点から、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差は１００℃以上がより好ましい。シャットダウン温度とは、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造を閉鎖し、イオン移動を停止させて、発電を停止させる温度のことをいい、メルトダウン温度は、シャットダウン温度以上に発熱した場合に、多孔性フィルムが溶融し、電池が短絡する温度のことをいう。なお、本発明におけるシャットダウン温度とメルトダウン温度は、実施例の項に記載の方法により、昇温しながら透気度を測定し、その透気度変化で評価することができる。

[0081] 多孔性フィルムの透気度は、５０秒／１００ｃｃ以上１，０００秒／１００ｃｃ以下であることが好ましい。より好ましくは５０秒／１００ｃｃ以上、また５００秒／１００ｃｃ以下である。透気度が５０秒／１００ｃｃ以上１，０００秒／１００ｃｃ以下の場合、十分なイオン移動性が得ら、十分な電池特性、十分な力学特性が得られる。

[0082] ［二次電池］

本発明の多孔性フィルムは、リチウムイオン電池等の二次電池用セパレータに好適に用いることができる。リチウムイオン電池は、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成となっている。

[0083] 正極は、活物質、バインダー樹脂、および導電助剤からなる正極材が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$Li(NiCoMn)O_2$、などの層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、$LiMn_2O_4$などのスピネル型マンガン酸化物、および$LiFePO_4$などの鉄系化合物などが挙げられる。バインダー樹脂としては、耐酸化性が高い樹脂を使用すればよい。具体的にはフッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料が用いられている。集電体としては、金属箔が好適であり、特にアルミニウムが用いられることが多い。

[0084] 負極は、活物質およびバインダー樹脂からなる負極材が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素材料、スズやシリコンなどのリチウム合金系材料、Liなどの金属材料、およびチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）などが挙げられる。バインダー樹脂としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂などが用いられる。集電体としては、金属箔が好適であり、特に銅箔が用いられることが多い。

[0085] 電解液は、二次電池の中で正極と負極との間でイオンを移動させる場となっており、電解質を有機溶媒にて溶解させた構成をしている。電解質としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、および$LiClO_4$などが挙げられるが、有機溶媒への溶解性、イオン電導度の観点から$LiPF_6$が好適に用いられている。有機溶媒としては、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマブチロラクトン、およびスルホランな

どが挙げられ、これらの有機溶媒を２種類以上混合して使用してもよい。

[0086] 二次電池の作製方法としては、まず活物質と導電助剤をバインダー溶液中に分散して電極用塗布液を調製し、この塗布液を集電体上に塗工して、溶媒を乾燥させることで正極、負極がそれぞれ得られる。乾燥後の塗工膜の膜厚は５０μｍ以上５００μｍ以下とすることが好ましい。得られた正極と負極の間に二次電池用セパレータを、それぞれの電極の活物質層と接するように配置し、アルミラミネートフィルム等の外装材に封入し、電解液を注入後、負極リードや安全弁を設置し、外装材を封止する。このようにして得られた二次電池は、耐熱破膜性が高く、かつ優れた電池特性を有し、また、低コストでの製造が可能となる。

実施例

[0087] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。本実施例で用いた測定法を以下に示す。

[0088] ［測定方法］

（１）耐熱性樹脂の融点

ＪＩＳ　Ｋ７１２１（２０１２）に準拠して測定する示差走査熱量分析装置（ＤＳＣ）にて、初めに昇温、冷却した後の２回目の昇温時の吸熱ピークの有無、その温度を測定した。

[0089] （２）多孔質層の強度および多孔質基材と多孔質層との界面の密着強度

ＪＩＳ　Ｚ０２３７（２００９年）に記載の１０．３　試験方法－方法１に従って、ＲＨＥＯ　ＭＥＴＥＲ　ＣＲ－３０００ＥＸ－Ｓ（株式会社サン科学製）を用いて、サンプルの長手方向に対して引張速度は毎秒５．０ｍｍで１８０度剥離試験を実施した。実施例で得られた多孔性フィルムから１０ｍｍ×１５０ｍｍサイズに切り出したサンプルを両面テープで試験板に張り付けた。サンプルの表面に同じサイズのセロハンテープ（ニチバン製）を、ロールプレス機を用いて０．５ＭＰａ、０．２ｍ／分の条件で貼り付け、セロハンテープ背面が重なるようにテープの端を持って１８０°に折り返し，セロハンテープを引き剥がした。セロハンテープをサンプルから５０％の長

さを引き剥がしたとき、剥離箇所において１箇所でもポリオレフィン製多孔質基材が確認できた場合は、多孔質層の強度に対してポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度のほうが低く、ポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層との界面で剥離したと判断した（表１「界面」）。つまり多孔質層の強度がポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度より高いことを示している。ポリオレフィン製多孔質基材が確認できない場合（引き■がされたサンプルのポリオレフィン製多孔質基材の表面が多孔質層を構成する樹脂又は粒子で覆われている場合）は、多孔質層の強度に対してポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度のほうが高く、多孔質層で凝集破壊したと判断した（表１「多孔質層」）。つまり、多孔質層の強度がポリオレフィン製多孔質基材と多孔質層の密着強度より低いことを示している。多孔質層の強度は、凝集破壊されるときの試験板から引き剥がされた５０％の長さの測定値（ただし、測定開始後、最初の２５％の長さの測定値を除く）を平均した値とした。測定は各サンプルにつき５回実施した。単位はＮ／１０ｍｍで表記した。なお、剥離した部分が最も強度が低い部分となる。

[0090] （３）多孔質層の空隙率

多孔質層の空隙率は、多孔性フィルムを液体窒素にて凍結し、上部からアルゴンビームを照射することで、断面を作製し（Ｃｒｙｏ－ＢＩＢ法）、断面にイオンコーターを用いてイオンコートを行い、測定用サンプルを作製した。得られたサンプルを、日立ハイテクノロジー社製電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）Ｓ４８００を用いて加速電圧１．５ｋＶにて、表面を撮影倍率２万倍、断面を撮影倍率４万倍で観察し、画像データを得た（スケールバーなどの表示がない、観察部のみの画像）。得られた画像データから多孔質層のみが残るように画像を切り取り、ＭＶＴｅｃ社製ＨＡＬＣＯＮＶｅｒ．１０．０を用いて画像解析を行い、多孔質層の空隙率を算出した。画像解析方法としては、まず２５６階調モノクロ画像に対して、１１画素平均画像Ａと３画素平均画像Ｂをそれぞれ生成し、画像Ｂ全体の面積（Ａｒｅａ＿ａｌｌ）を算出した。次に画像Ｂから画像Ａを差として除去し、画像Ｃ

を生成し、輝度≧１０となる領域Ｄを抽出した。抽出した領域Ｄを塊ごとに分割し、面積≧１００となる領域Ｅを抽出した。その領域Ｅに対して、半径２．５画素の円形要素でクロージング処理した領域Ｆを生成し、横１×縦５画素の矩形要素でオープニング処理した領域Ｇを生成することで、縦サイズ＜５の画素部を除去した。そして、領域Ｇを塊ごとに分割し、面積≧５００となる領域Ｈを抽出することで、フィブリル領域を抽出した。さらに画像Ｃにて画像≧５となる領域Ｉを抽出し、領域Ｉを塊ごとに分割し、面積≧３００となる領域Ｊを抽出した。領域Ｊに対して、半径１．５画素の円形要素でオープニング処理した後、半径８．５画素の円形要素でクロージング処理した領域Ｋを生成し、領域Ｋに対して、面積≧２００となる領域Ｌを抽出した。領域Ｌにおいて、面積≧４，０００画素の暗部を明部で埋めた領域Ｍを生成することでフィブリル以外の未開孔部の領域を抽出した。最後に、領域Ｈと領域Ｍの和領域Ｎを生成し、和領域Ｎの面積（Ａｒｅａ＿ｃｌｏｓｅｄ）を算出することで、未開孔部の面積を求めた。計算は、以下の式により算出した。

多孔質層の空隙率（％）＝（Ａｒｅａ＿ａｌｌ　－　Ａｒｅａ＿ｃｌｏｓｅｄ）　／　Ａｒｅａ＿ａｌｌ×１００

（４）ジエチルカーボネートの浸透速度、浸透面積

１００ｍｍ×１００ｍｍサイズの試料を切り出しサンプルとした。サンプルを金枠（外径１００ｍｍ×１００ｍｍ、内径９０ｍｍ×９０ｍｍです。）に貼り付けた後、サンプルに１００μＬのジエチルカーボネートを滴下した。ジエチルカーボネートがサンプルの裏面に到達する時間とサンプルの厚みからジエチルカーボネートの浸透速度を算出した。

[0091] またジエチルカーボネートを滴下して１０秒放置後の画像を撮影した。画像解析ソフト（東陽テクニカ製，ＳＰＩＰ）により以下のように解析した。ＨｅｉｇｈｔＳｅｎｓｏｒ像に対して、汎用のプラグイン（ＰｒｕｇＩｎ＿ＢｏｕｎｄａｒｙＤｒｏｐｐｅｒ（Ｐａｒｔｉｃｌｅ７ｘ７））にてジエチルカーボネートとフィルムの境界を強調した後、画像イメージの端は含まず

閾値の自動算出で視野に含まれるジエチルカーボネートの面積について算出した値を浸透面積とした。

[0092] （５）落球破膜温度

５０ｍｍ×５０ｍｍサイズの試料を切り出しサンプルとした。切り出したサンプルを真ん中にφ１２ｍｍ穴が開いた金属枠で固定した。φ１２ｍｍ孔部にφ１０ｍｍのタングステン球を置き、熱風オーブンにセットした。５℃／分で昇温を行い、タングステン球が落下した温度を測定し、各サンプルにつき５回実施して平均した温度を落球破膜温度とした。

[0093] （６）多孔質層の膜厚

ミクロトームにてサンプル断面を切り出し、その断面を電解放射型走査電子顕微鏡にて観察して、その観察領域内において、最も多孔質層内に食い込んでいる部分における頂点を選択し、多孔質層の底面（多孔質基材側）から表面まで当該最も高い点までの距離を多孔質層の膜厚として計測した。１００ｍｍ×１００ｍｍサイズのサンプルから任意の５箇所についてそれぞれ観察、選択、計測し平均した値を多孔質層の膜厚とした。

[0094] （７）シャットダウン温度、メルトダウン温度

シャットダウン温度、メルトダウンは、国際公開第２００７／０５２６６３号に開示されている方法によって測定した。この方法に従い、多孔性フィルムを３０℃の雰囲気中にさらして、５℃／分で昇温し、その間に膜の透気度を測定した。多孔性フィルムの透気度（王研）が最初に１００，０００秒／１００ｃｍ^{3}を超える時の温度を、多孔性フィルムのシャットダウン温度と定義した。また、メルトダウン温度は、透気度が１００，０００秒／１００ｃｍ^{3}以上となり、その後、最初に１０秒／１００ｃｍ^{3}以下になった時の温度を、多孔性フィルムのメルトダウン温度と定義した。なお、メルトダウン温度の測定の上限は２５０℃である。多孔性フィルムの透気抵抗度は、王研式透気抵抗度計（旭精工株式会社製、ＥＧＯ－１Ｔ）を用いてＪＩＳ　Ｐ８１１７（２００９年）に従って測定した。

[0095] （８）透気度

王研式透気抵抗度計（旭精工株式会社製、ＥＧＯ－１Ｔ）を使用して、ＪＩＳ　Ｐ８１１７（１９９８）に準拠して測定した。

[0096] （９）電池作製

正極シートは、正極活物質としてＬｉ（$Ni_{5/10}Mn_{2/10}Co_{3/10}$）$O_2$を９２質量部、正極導電助剤としてアセチレンブラックとグラファイトを２．５質量部ずつ、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン３質量部を、プラネタリーミキサーを用いてＮ－メチル－２－ピロリドン中に分散させた正極スラリーを、アルミ箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した（塗布目付：９．５ｍｇ／ｃｍ^2）。この正極シートを４０ｍｍ×４０ｍｍに切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に５ｍｍ×５ｍｍの大きさになるように切り出した。幅５ｍｍ、厚み０．１ｍｍのアルミ製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。負極シートは、負極活物質として天然黒鉛９８質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを１質量部、負極結着剤としてスチレン－ブタジエン共重合体１質量部を、プラネタリーミキサーを用いて水中に分散させた負極スラリーを、銅箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した（塗布目付：５．５ｍｇ／ｃｍ^2）。この負極シートを４５ｍｍ×４５ｍｍに切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に５ｍｍ×５ｍｍの大きさになるように切り出した。正極タブと同サイズの銅製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。次に、多孔性フィルムを５５ｍｍ×５５ｍｍに切り出し、多孔性フィルムの両面に上記正極と負極を活物質層が多孔性フィルムを隔てるように重ね、正極塗布部が全て負極塗布部と対向するように配置して電極群を得た。１枚の９０ｍｍ×２００ｍｍのアルミラミネートフィルムに上記正極・負極・多孔性フィルムを挟み込み、アルミラミネートフィルムの長辺を折り、アルミラミネートフィルムの長辺２辺を熱融着し、袋状とした。ジエチルカーボネート：ジエチルカーボネート＝１：１（体積比）の混合溶媒に、溶質として$LiPF_6$を濃度１モル／リットルとなるように溶解させ、作製した電解液を用いた。袋状にしたアルミラミネートフィルムに電解液１．５

ｇを注入し、減圧含浸させながらアルミラミネートフィルムの短辺部を熱融着させてラミネート型電池とした。

[0097] （１０）放電レート特性

作製したラミネート型電池の放電レート特性を下記手順にて試験を行い、放電容量維持率にて評価した。充電条件を０．５Ｃ、４．２５Ｖの定電流充電、放電条件を０．５Ｃと７Ｃ、２．７Ｖの定電流放電をそれぞれ行った。

〈放電容量維持率の算出〉

（７Ｃ時の放電容量）／（０．５Ｃ時の放電容量）×１００で放電容量維持率を算出した。上記ラミネート型電池を５個作製し、その平均値を放電容量維持率とした。〇：８０％以上、△：７５％以上８０％未満、×：７５％未満で判断した。

[0098] （１１）サイクル特性

作製したラミネート型電池のサイクル特性を下記手順にて試験を行い、５００サイクル後の放電容量維持率にて評価した。充電条件を２Ｃ、４．２５Ｖの定電流充電、放電条件を２Ｃ、２．７Ｖの定電流放電をそれぞれ行った。

〈放電容量維持率の算出〉

（５００サイクル時の放電容量）／（１サイクル時の放電容量）×１００で放電容量維持率を算出した。上記ラミネート型電池を５個作製し、その平均値を放電容量維持率とした。良好（〇）：８０％以上、普通（△）：７５％以上８０％未満、悪い（×）：７５％未満で判断した。

[0099] （１２）ホットボックス試験

作製したラミネート型電池のホットボックス試験を下記手順にて試験を行い、放電容量維持率にて評価した。充電条件を０．５Ｃ、４．２５Ｖの定電流充電を行った電池を５℃／分で１５０℃まで昇温し、発煙発火の有無を確認する。上記ラミネート型電池を５個作製し、〇：発煙発火なし、×：発煙発火ありで判断した。

[0100] （実施例１）

脱水したＮ－メチル－２－ピロリドンに、ジアミン全量に対して８５モル％に相当する２－クロロ－１，４－フェニレンジアミンと１５モル％に相当する４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた。そこへ酸ジクロライドとして、ジアミン全量に対して９９モル％に相当する２－クロロテレフタロイルクロライドを添加し撹拌を行うことで、芳香族ポリアミド樹脂を重合した。得られた重合溶液を、酸ジクロライド全量に対して９７モル％の炭酸リチウムで中和し、さらに１５モル％のジエタノールアミン、２５モル％のトリエタノールアミンにて中和し、芳香族ポリアミド樹脂濃度が１０質量％である芳香族ポリアミド樹脂溶液を得た。得られた芳香族ポリアミド樹脂は、測定温度範囲－２０～２３０℃において、上記ピークトップを有さず、融点を有さない耐熱性樹脂であるといえる。また、得られた芳香族ポリアミドの対数粘度ηｉｎｈは４．５ｄｌ／ｇであった。得られた芳香族ポリアミド樹脂溶液にＮ－メチル－２－ピロリドンを加え、攪拌機で1次分散した。また、アルミナ粒子Ａ（平均粒径０．４μｍ）とアルミナ粒子Ｂ（平均粒径０．０５μｍ）にＮ－メチル－２－ピロリドンを加え、攪拌機で1次分散した。それぞれ１次分散した分散液を合わせて芳香族ポリアミド樹脂とアルミナ粒子の合計１００質量部に対して、芳香族ポリアミド樹脂が１０質量部、アルミナ粒子Ａが８５質量部、アルミナ粒子Ｂが５質量部になるように混合し、固形分濃度が２０質量％となるようにＮ－メチル－２－ピロリドンを追加で添加した。その混合溶液を攪拌機でさらに1次分散した。作製した１次分散液をビーズミルを用いて分散を行った。ビーズは、φ０．５ｍｍのジルコニア強化アルミナを使用し、周速５ｍ／ｓで１回分散した後、周速７ｍ／ｓで１回分散し、周速１０ｍ／ｓで２回分散し、２次分散液とした。得られた２次分散液の粘度は、１２００ｍＰａ・ｓであった。得られた２次分散液をディップコートにて、空気雰囲気下でコロナ処理を行ったポリエチレン多孔質基材（厚み５μｍ、透気度１２０秒／１００ｃｃ、表面の最大高低差１６０ｎｍ）の両面に塗工し、その後、水槽に浸漬し、含有される溶媒が揮発するまで乾燥することで多孔質層を形成し、本発明の多孔性フィルムを得た。得

られた多孔性フィルムの特性の測定結果を表１に示す。

[0101] （実施例２）

脱水したＮ－メチル－２－ピロリドンに、ジアミン全量に対して９０モル％に相当する２－クロロ－１，４－フェニレンジアミンと１０モル％に相当する４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、得られた芳香族ポリアミドは、測定温度範囲－２０～２３０℃において、上記ピークトップを有さず、融点を有さない耐熱性樹脂であるといえる。また、対数粘度ηｉｎｈは４．７ｄｌ／ｇであった。実施例１と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

[0102] （実施例３）

脱水したＮ－メチル－２－ピロリドンに、ジアミン全量に対して９５モル％に相当する２－クロロ－１，４－フェニレンジアミンと５モル％に相当する４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、得られた芳香族ポリアミドは、測定温度範囲－２０～２３０℃において、上記ピークトップを有さず、融点を有さない耐熱性樹脂であるといえる。また、対数粘度ηｉｎｈは４．９ｄｌ／ｇであった。実施例１と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

[0103] （実施例４）

ポリエチレン多孔質基材の最大高低差を２００ｎｍとした以外は、実施例１と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

[0104] （実施例５）

実施例３で得られた２次分散液をディップコートにて、空気雰囲気下でコロナ処理を行ったポリエチレン多孔質基材（厚み５μｍ、透気度１２０秒／１００ｃｃ）の両面に塗工し、温度が６０℃、湿度が７０ＲＨ％のエアギャップを通過した以外は、実施例３と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

[0105] （実施例６）

実施例３で得られた２次分散液をディップコートにて、空気雰囲気下でコ

ロナ処理を行ったポリエチレン多孔質基材（厚み５μｍ、透気度１２０秒／１００ｃｃ）の両面に塗工し、温度が６５℃、湿度が７５ＲＨ％のエアギャップを通過した以外は、実施例３と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

[0106] （比較例１）

脱水したＮ－メチル－２－ピロリドンに、ジアミン全量に対して７５モル％に相当する２－クロロ－１，４－フェニレンジアミンと２５モル％に相当する４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、得られた芳香族ポリアミドは、測定温度範囲－２０～２３０℃において、上記ピークトップを有さず、融点を有さない耐熱性樹脂であるといえ、対数粘度ηｉｎｈは２．５ｄｌ／ｇであった。芳香族ポリアミド樹脂とアルミナ粒子Ａの合計１００質量部に対して、芳香族ポリアミド樹脂が１０質量部、アルミナ粒子Ａが９０質量部とし、最大高低差が１３０ｎｍのポリエチレン多孔質基材をコロナ処理を行わなかった以外は、実施例１と同様にして、多孔性フィルムを得た。

[0107] （比較例２）

脱水したＮ－メチル－２－ピロリドンに、ジアミン全量に対して７５モル％に相当する２－クロロ－１，４－フェニレンジアミンと２５モル％に相当する４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、得られた芳香族ポリアミドは、測定温度範囲－２０～２３０℃において、上記ピークトップを有さず、融点を有さない耐熱性樹脂であるといえ、対数粘度ηｉｎｈは２．２ｄｌ／ｇであった。芳香族ポリアミド樹脂とアルミナ粒子Ａの合計１００質量部に対して、芳香族ポリアミド樹脂が３０質量部、アルミナ粒子Ａが７０質量部とし、最大高低差が１３０ｎｍのポリエチレン多孔質基材をコロナ処理を行わなかった以外は、実施例１と同様にして、多孔性フィルムを得た。

[0108]

[表1]

【表1】

	剥離部分	強度 (N/10mm)	多孔質層空隙率 (%)	浸透速度 (μm/分)	浸透面積 (mm^2)	多孔質層厚み (μm)	透気度 (秒)	落球破膜温度 (℃)	シャットダウン温度 (℃)	メルトダウン温度 (℃)	放電レート特性	サイクル特性	Hotbox試験
実施例1	多孔質層	0.45	52	4	500	4	250	360	138	250以上	△	△	○
実施例2	多孔質層	0.55	65	5	580	4	240	380	139	250以上	○	△	○
実施例3	多孔質層	0.65	60	4.5	550	4	230	400	140	250以上	○	△	○
実施例4	多孔質層	0.5	55	4.2	520	4	210	370	137	250以上	△	△	○
実施例5	多孔質層	0.6	62	5.5	600	4	200	380	139	250以上	○	○	○
実施例6	多孔質層	0.65	64	7	700	4	180	350	138	250以上	○	○	○
比較例1	界面	0.35	55	3.5	450	4	280	250	140	250以上	△	×	×
比較例2	界面	0.6	35	2	300	4	550	350	140	250以上	×	×	○

[0109] 表１から、実施例は、いずれも多孔質層の特性を十分発現し、良好な電池

特性が得られる。

[0110] 一方、比較例は、多孔質層強度が低く、もしくは多孔質層と多孔質基材との界面での密着強度のほうが低く、多孔質層の特性が発現していない、もしくは電池特性が不十分となった。

請求の範囲

[請求項1] ポリオレフィン製多孔質基材の少なくとも片面に、融点が２００℃以上であるもしくは融点を有さない耐熱性樹脂を含む多孔質層が積層され、前記多孔質層は空隙率が５０％以上８０％以下であり、且つ強度が０．４Ｎ／１０ｍｍ以上であり、前記多孔質層の強度が長手方向の１８０度剥離試験における前記ポリオレフィン製多孔質基材と前記多孔質層の密着強度より低い多孔性フィルム。

[請求項2] 前記多孔性フィルムのジエチルカーボネートの浸透速度が４μｍ／分以上であり、ジエチルカーボネートの１０秒後の浸透面積が５００ｍｍ^{2}以上である請求項１に記載の多孔性フィルム。

浸透速度は１００μＬのジエチルカーボネートを滴下して裏面に到達するまでの時間と多孔性フィルムの厚みから算出する。

浸透面積は１００μＬのジエチルカーボネートを滴下してから１０秒間放置した後に撮影した画像から画像解析ソフトにてジエチルカーボネートの浸透面積を算出する。

[請求項3] 前記多孔質層が無機粒子を含む請求項１又は２に記載の多孔性フィルム。

[請求項4] 前記多孔性フィルムの落球破膜温度が２５０℃以上である、請求項１～３のいずれかに記載の多孔性フィルム。

[請求項5] 前記多孔性フィルムのシャットダウン温度とメルトダウン温度の差が７０℃以上である、請求項１～４のいずれかに記載の多孔性フィルム。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の多孔性フィルムを用いてなる二次電池用セパレータ。

[請求項7] 請求項６に記載の二次電池用セパレータを用いる二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B5/22(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i
FI: B32B5/22, H01M2/16L, H01M2/16P, H01M2/16M, B32B27/32Z
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B32B5/22, B32B27/32, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-039250 A (FUJIFILM CORPORATION) 23.02.2017 (2017-02-23), entire text	1-7
A	JP 2010-113804 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 20.05.2010 (2010-05-20), entire text	1-7
A	WO 2017/170288 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05.10.2017 (2017-10-05), paragraph [0125], example 4	1-7
A	JP 2010-067450 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 25.03.2010 (2010-03-25), paragraph [0047]	1-7
A	WO 2017/130574 A1 (DAICEL CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03), examples	1-7
A	JP 2009-249477 A (ASAHI KASEI E MATERIALS CORPORATION) 29.10.2009 (2009-10-29), paragraph [0022]	1-7
A	JP 2008-106237 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 08.05.2008 (2008-05-08), paragraph [0021]	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27.05.2020	Date of mailing of the international search report 09.06.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/182689 A1 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 03.12.2015 (2015-12-03), examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011079

JP 2017-039250 A	23.02.2017	(Family: none)	
JP 2010-113804 A	20.05.2010	(Family: none)	
WO 2017/170288 A1	05.10.2017	(Family: none)	
JP 2010-067450 A	25.03.2010	(Family: none)	
WO 2017/130574 A1	03.08.2017	US 2019/0036094 A1 examples	
JP 2009-249477 A	29.10.2009	(Family: none)	
JP 2008-106237 A	08.05.2008	(Family: none)	
WO 2015/182689 A1	03.12.2015	US 2017/0149038 A1 examples EP 3085531 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/011079

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 5/22(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; H01M 2/16(2006.01)i
FI: B32B5/22; H01M2/16 L; H01M2/16 P; H01M2/16 M; B32B27/32 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B5/22; B32B27/32; H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2017-039250 A (富士フイルム株式会社) 23.02.2017 (2017-02-23) 全文	1-7
A	JP 2010-113804 A (住友化学株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 全文	1-7
A	WO 2017/170288 A1 (東レ株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 段落0125, 実施例4	1-7
A	JP 2010-067450 A (トヨタ自動車株式会社) 25.03.2010 (2010-03-25) 段落0047	1-7
A	WO 2017/130574 A1 (株式会社ダイセル) 03.08.2017 (2017-08-03) 実施例	1-7
A	JP 2009-249477 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 29.10.2009 (2009-10-29) 段落0022	1-7
A	JP 2008-106237 A (旭化成ケミカルズ) 08.05.2008 (2008-05-08) 段落0021	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27.05.2020	09.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
鈴木　雅雄 4X 3493
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2015/182689 A1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 03.12.2015 (2015-12-03) 実施例	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/011079

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-039250 A	23.02.2017	（ファミリーなし）	
JP 2010-113804 A	20.05.2010	（ファミリーなし）	
WO 2017/170288 A1	05.10.2017	（ファミリーなし）	
JP 2010-067450 A	25.03.2010	（ファミリーなし）	
WO 2017/130574 A1	03.08.2017	US 2019/0036094 A1 実施例	
JP 2009-249477 A	29.10.2009	（ファミリーなし）	
JP 2008-106237 A	08.05.2008	（ファミリーなし）	
WO 2015/182689 A1	03.12.2015	US 2017/0149038 A1 実施例 EP 3085531 A1	